

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09025440 A**

(43) Date of publication of application: **28 . 01 . 97**

(51) Int. Cl

C09D 7/12
C08K 3/36
C08K 9/04
C09C 1/30
C09C 3/08
C09D 5/00

(21) Application number: **07173084**

(22) Date of filing: **10 . 07 . 95**

(71) Applicant: **NIPPON SILICA IND CO LTD**

(72) Inventor: **MIKAMOTO YOSHIHIRO**
ISHIKAWA NORIO
FUJII AKIRA
NAKAMURA YOSHIO

(54) **SURFACE TREATED SILICA FOR COATING MATERIAL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a surface treated silica for a coating material, capable of suppressing a precipitating accumulation, having a better re-dispersing property than that of the conventional one and also not generating a repelling phenomenon in the case of using as a frosting agent for the coating material.

SOLUTION: This surface treated silica for a coating material is obtained by surface treating a wet method silica with a multiple chain-type nonionic surfactant. It is suitable that the molecular weight of the multiple chain-type nonionic surfactant is in the range of 10000-150000. The using amount of the multiple chain-type nonionic surfactant is suitably in the range of 0.1-5.0 pts.wt. based on 100 pts.wt. wet method silica.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-25440

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 7/12	P S K		C 0 9 D 7/12	P S K
C 0 8 K 3/36	K A H		C 0 8 K 3/36	K A H
	K C P		9/04	K C P
C 0 9 C 1/30	P A Q		C 0 9 C 1/30	P A Q
3/08	P B U		3/08	P B U
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-173084

(22) 出願日 平成7年(1995)7月10日

(71) 出願人 000228903

日本シリカ工業株式会社

東京都中央区京橋3丁目2番4号

(72) 発明者 三塚本 純弘

山口県新南陽市大泉3丁目6-13

(72) 発明者 石川 紀夫

山口県新南陽市宮田2930-3

(72) 発明者 藤井 昭

山口県新南陽市大字馬神1262

(72) 発明者 中村 義雄

山口県徳山市新宿通6丁目3-16

(74) 代理人 弁理士 塩澤 寿夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 塗料用表面処理シリカ

(57) 【要約】

【課題】 塗料用艶消し剤として使用した場合、沈降堆積を抑制でき、再分散性が従来より良好であり、かつハジキ現象も生じない塗料用表面処理シリカの提供。

【本発明】 湿式法シリカを多鎖型非イオン界面活性剤で表面処理してなることを特徴とする塗料用表面処理シリカ。多鎖型非イオン界面活性剤の分子量は10000～150000の範囲であることが適当である。多鎖型非イオン界面活性剤の使用量は、湿式法シリカ100重量部に対して0.1～5.0重量部の範囲であることが適当である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 湿式法シリカを多鎖型非イオン界面活性剤で表面処理してなることを特徴とする塗料用表面処理シリカ。

【請求項2】 多鎖型非イオン界面活性剤の分子量が10000～150000の範囲である請求項1記載の表面処理シリカ。

【請求項3】 多鎖型非イオン界面活性剤の使用量が、湿式法シリカ100重量部に対して0.1～5.0重量部の範囲である請求項1または2記載の表面処理シリカ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料用表面処理シリカに関する。特に、塗料用脱消し剤として使用した場合、湿式法シリカの沈降を抑制でき、沈殿しても沈降後の再分散性が良好な表面処理シリカに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】塗料用脱消し剤としては、従来より、湿式法（沈降法）シリカの表面をロウやワックスなどで被覆処理した、表面処理シリカが用いられている（特公昭51-31235号）。シリカは、他の塗料用成分などに対して安定であること、脱消し効果が優れていること、さらには比較的安価であることから塗料用脱消し剤として実用されている。

【0003】塗料は、一般にバインダーとなる樹脂成分及びシンナーを含み、さらに必要に応じて着色用の顔料、脱消し剤、粘度調整剤等が添加されている。塗料の粘度は、一般にあまり高くなく数十～数百センチポイズに調整されている。この程度の粘度においては、塗料中の上記顔料や脱消し剤が、塗料調製後から使用時までの貯蔵期間中に沈降堆積し、極端な場合は再分散が不可能なまでに硬い沈降層を形成してしまう。その結果、塗料調製時に設定した脱消し度や風合いが、塗料使用時に再現できなくなるという問題が生じる。

【0004】このような問題を解決するために、上記表面処理シリカが提案されている。この表面処理シリカを塗料に添加した場合、シリカの沈降堆積は認められるけれども、硬い沈降層とはならず再分散が容易となる。しかしながら、改良の程度は未だ十分とは言えず、実用上は、シリカの沈降堆積が抑制され、かつ再分散性がさらに良好な脱消し剤シリカに対する要求がある。さらに、上記表面処理シリカを用いた塗料で塗装した後に、さらに上塗りを施す場合、表面処理に使用したロウやワックスの影響により、上塗りした塗料にハジキが発生する、いわゆるハジキ現象が生じるという新たな問題もある。

【0005】そこで、本発明の目的は、塗料用脱消し剤として使用した場合、沈降堆積を抑制でき、再分散性が従来より良好であり、かつハジキ現象も生じない塗料用

表面処理シリカを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を積み重ねた結果、湿式法シリカを多鎖型界面活性剤で表面処理することで、上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、湿式法シリカを多鎖型非イオン界面活性剤で表面処理してなることを特徴とする塗料用表面処理シリカに関する。以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0008】本発明に使用されるシリカは、珪酸ナトリウムと硫酸との反応によって得られる湿式法シリカである。湿式法シリカは、塗料の脱消し剤として従来から使用されている。湿式法シリカの粒度は比較的粗く調整されているので、塗料中での沈降堆積が問題となることが多い。湿式法シリカには、酸性側で合成されるゲルシリカとアルカリ側で合成される沈殿法シリカがあるが、本発明ではそのいずれもが対象である。

【0009】これらのシリカは、目的に合わせてその粒度がある程度調整されたものであることが適当あり、被塗物に対し、塗膜形成後の風合いが優れたものであるためには、塗料中での分散性に優れたものが適当である。一般的には、BET比表面積50～350m²/g、平均粒度1～5μmに調整されたシリカであることが適当である。このようなシリカは、公知であり、市販品をそのまま使用することもできる。また、新たに合成されたシリカを処理対象として使用してもよい。

【0010】本発明で用いられる表面処理剤は、多鎖型非イオン界面活性剤である。通常の界面活性剤は、疎水グループである炭化水素の長鎖の一端に親水グループを有するものであるのに対して、多鎖型界面活性剤は、通常の界面活性剤の疎水グループが架橋された構造を有するものであり、1つの界面活性剤の中に、多くの親水グループを有する鎖を有するものである。本発明で用いる多鎖型界面活性剤は非イオンのものであり、多鎖型非イオン界面活性剤としては、例えば、ポリ（オキシエチレン-オキシプロピレン）誘導体を挙げることができる。又、その分子中に少量のアミン基（=NH）や、又はカルボキシル基等の親水基を含有していても良い。

【0011】本発明で用いる多鎖型界面活性剤の分子量は10000～150000の範囲であることが、優れた沈降堆積抑制効果および再分散性を有する表面処理シリカを得るという観点から適当である。その分子量が10000未満だと、シリカの沈降防止効果および沈降後の再分散性改善効果が低下する傾向にある。一方、分子量が高い分には物性上問題はないが、150000を超えるものは合成が容易でなく、実用上は150000以下の物を使用することが好ましい。分子量は、好ましくは50000～120000、より好ましくは、60000～100000の範囲である。

【0012】湿式法シリカに対する多鎖型非イオン界面活性剤の使用量は、シリカ100重量部に対して、0.1～5.0重量部の範囲、好ましくは0.2～3.0重量部の範囲とすることが適当である。使用量が少なすぎると、シリカの沈降や再分散性を改良する効果が少なくなるので、0.1重量部以上とすることが好ましい。一方、必要以上の量を用いても効果はそれ以上高くはないので、5.0重量部以下とすることが好ましい。又、処理量を必要以上に多くすると、塗料の粘度上昇も引き起こすことがある。

【0013】本発明の表面処理シリカは、湿式法シリカと多鎖型非イオン界面活性剤とを高速流動ミキサー等を使用して混合する乾式混合法により製造することができる。あるいは、湿式法シリカの乳化スラリー液に所定量の多鎖型非イオン界面活性剤を添加混合しておき、続いて噴霧乾燥等を行なう湿式処理法で、本発明の表面処理シリカを製造することもできる。湿式処理法の場合、水に難溶性の処理剤は、あらかじめ水に強力に分散したエマルジョンをシリカの乳化スラリー液に添加し、十分に攪拌混合した後に乾燥処理することが好ましい。又、乾式法の場合、直接湿式法シリカに添加混合できるが、エタノール等で希釈したものを添加混合することもできる。

【0014】本発明の表面処理シリカは、脱消しを必要とするいずれの塗料にも使用することができる。本発明の表面処理シリカの塗料に対する添加量は、塗料の使用目的や脱消し度合い等を考慮して適宜決定することができる。塗料中の本発明の表面処理シリカは、通常、0.5～20wt%、好ましくは、1～15wt%の範囲とすることが適当である。

【0015】非イオン界面活性剤として、ポリ（オキシエチレン-オキシプロピレン）誘導体は知られている。しかるに、本発明で用いる多鎖型非イオン界面活性剤とは異なる、通常の非イオン界面活性剤であるポリ（オキシエチレン-オキシプロピレン）誘導体は、直鎖上であり、分子量も10000未満、通常2000～3000程度である。そして、このような通常の非イオン界面活性剤では、本発明のような改良効果は得られない。その理由は定かではないが、塗料中で、シリカの表面に存在する多鎖型の界面活性剤が、あたかも木の枝を広げるように分子を広げ、この分子の枝に小さく分散したシリカ粒子が吸着することにより支えられて、沈降堆積するのが防止されているものと考えられる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、より詳細に説明する。尚、各実施例、比較例の塗料配合及び沈降性比較試験は、以下に示す方法により実施した。

【0017】1）塗料調製

アクリルクリヤー樹脂（N.V.=33%）170g（100重量部）、シンナー85ml（50重量部）、及び表面処

理シリカ8.5g（5重量部）を300mlのビーカーにとり、ディスパー（特殊機化工業社製、M型、40φディゾルバー羽根付）により1500rpmで20分間攪拌分散する。

【0018】2）沈降性試験

250mlメスシリンダーに上記配合塗料を250mlまで採取し、25℃に保持した恒温室に静置する。上澄みと僅かに濁った部分との境界の目盛りを経時的に読みとる。経時日数は20日及び30日後の値とし、次に示す沈降容積率で示した。したがって、値の大きいものほど沈降しないことを示す。

沈降容積率（%）＝読みとり目盛り×（100/250）

又、30日経過後の上記塗料について、沈降堆積物の硬さ及び再分散性を、ガラス棒により攪拌確認した。沈降堆積物が柔らかく容易に再分散可能であるものを○、沈降堆積物が硬く容易に再分散できないものを×、及び中間的なものを△として示した。

【0019】実施例1

市販の塗料脱消し剤用沈殿法シリカである、ニップシールE200A（日本シリカ工業社製）1kgをヘンシェルミキサーに仕込んだ。分子量90000の多鎖型非イオン界面活性剤であるディスコールK-1151（第一工業製薬社製）10gを40mlのエチルアルコールに溶解した溶液を、前記シリカ全体に均一になるように、攪拌混合下、噴霧添加した。更に10分間の混合処理の後、取り出してアルコールが完全に飛散するまで乾燥を行ない、本発明の表面処理シリカを得た。得られた表面処理シリカについて、前記した塗料調製及び沈降性試験を行い、物性を評価した。結果を表1に示す。

【0020】実施例2

ニップシールE-200A（同上）5kgを水に懸濁、スラリー化（約10～15%）し、このスラリーに実施例1と同じ処理剤25gの水懸濁物を添加し、1時間攪拌混合した。次いで、噴霧乾燥し、粉砕分級して、本発明の表面処理シリカを得た。得られた表面処理シリカについて、実施例1と同様の評価をした。結果を表1に示す。

【0021】実施例3

処理剤を多鎖型非イオン界面活性剤である分子量80000のディスコールA-200（第一工業製薬社製）に変えた以外は実施例1と同様にして本発明の表面処理シリカを得、さらに、評価を行った。結果を表1に示す。

【0022】実施例4

処理剤を分子量90000の多鎖型非イオン界面活性剤であるディスコール206（第一工業製薬社製）に変え、かつ処理量を2%とした以外は実施例2と同様にして本発明の表面処理シリカを得、さらに評価を行った。結果を表1に示す。

【0023】実施例5

シリカをゲル法シリカである市販のサイリシア350とし、処理剤として多鎖型非イオン界面活性剤であるディスコール206を用い、かつ処理剤量がシリカ100重量部に対して0.3重量部となるようにした以外は、実施例1と同様にして、本発明の表面処理シリカを得、さらに評価を行った。結果を表1に示す。

【0024】実施例6

処理剤を多鎖型非イオン界面活性剤であるブロン208（分子量約10000：日本油脂社製）に変えた以外は、実施例1と同様にして本発明の表面処理シリカを得、さらに評価を行った。結果を表1に示す。

【0025】実施例7

処理剤として多鎖型非イオン界面活性剤であるディスコ

＊ールA-600（分子量20000：第一工業製薬社製）を用いた以外は実施例2と同様にして本発明の表面処理シリカを得た。得られた処理シリカについて評価を行った。結果を表1に示す。

【0026】比較例1

未処理のニップシールE-200Aを用いて、塗料調製を行い評価を実施した。結果を表1に示す。

比較例2

ワックス系の有機物表面処理された市販のシリカであるサイリシア446（富士シリシア化学製）を用いて、塗料調製を行い評価を実施した。結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	沈降堆積率（％）		再分散性
	20日後	30日後	30日後
実施例 1	92	88	○
実施例 2	88	82	○
実施例 3	72	68	○
実施例 4	93	90	○
実施例 5	93	91	○
実施例 6	65	55	△
実施例 7	60	45	△
比較例 1	22	19	×
比較例 2	65	42	△～○

【0028】実施例1～7で得られた塗料は、調合後初期の状態では満足できるものであり、塗膜に仕上げたときの艶消し性能 および塗膜の風合い外観は良好であり、二度塗り等を行ってもハジキ等の問題も発生せず良好なものであった。

【0029】

※【発明の効果】本発明によれば、シリカを塗料の艶消し剤、あるいは粘度調整剤として使用したときに発生する、沈降堆積によるハードケーキングを防止又は緩和し、長期保存後の塗料においても、シリカ等の再分散を容易にし、経時変化のない又は少ない、良好な塗料を得ることが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C09D 5/00

識別記号 庁内整理番号
P N Y

F I
C09D 5/00

技術表示箇所
P N Y